

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **59-021632**

(43)Date of publication of application : **03.02.1984**

(51)Int.Cl.

C07C 19/08
C07C 17/42
// C09K 3/30
C09K 5/04
C11D 7/50

(21)Application number : **57-132778**

(71)Applicant : **NISSO YUKA KOGYO KK**

(22)Date of filing : **29.07.1982**

(72)Inventor : **ASAO HIDEO
ISHIKAWA KUNIO**

(54) FLUOROHYDROCARBON TYPE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: A fluorohydrocarbon type composition, prepared by adding a polyoxyalkylene compound having a specific molecular weight as a stabilizer to a halogenated hydrocarbon type mixture containing a fluorohydrocarbon, and usable as a propellant for aerosols, etc.

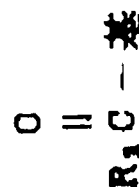
CONSTITUTION: A fluorohydrocarbon type composition prepared by adding 0.01W 5.0wt%, preferably 0.01W1.0wt%, based on the composition, polyoxyalkylene compound expressed by formula I [R1 and R2 are H or hydrocarbon group or formula II (R3 is hydrocarbon); R is alkylene; n is a positive number representing the average number of repeating units, 4W140 when R1 and R2 are H and 20W150 when R1 and R2 are others)], e.g. polyethylene glycol-6000, to a halogenated hydrocarbon type mixture containing a fluorohydrocarbon, e.g. trichlorotrifluoroethane.

USE: A detergent, refrigerant for absorption type refrigerators and working fluid in turbines utilizing cold heat sources.

I



II



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59—21632

⑫ Int. Cl.³
C 07 C 19/08
17/42
// C 09 K 3/30
5/04
C 11 D 7/50

識別記号

庁内整理番号
7248—4H
7375—4H
7229—4H
2104—4H
6660—4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)2月3日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ フッ素化炭化水素系組成物

⑮ 特 願 昭57—132778

⑯ 出 願 昭57(1982)7月29日

⑰ 発 明 者 浅生秀男

市原市辰巳台東3丁目14番地

⑱ 発 明 者 石川国男

千葉市高根町518番地

⑲ 出 願 人 日曹油化工業株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目
1番地

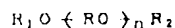
明 細 書

1. 発明の名称

フッ素化炭化水素系組成物

2. 特許請求の範囲

下記一般式にて示されるポリオキシアルキレン化合物を含有することを特徴とするフッ素化炭化水素系組成物



ここに R_1 及び R_2 は同一か異なり、それぞれ水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、又は一

般式



(ここに R_3 は炭素数1～10の炭化水素基を示す。)を示し又 R は炭素数1～4のアルキレン基を示す。 n は平均くり返し単位数を示す正数であり、 R_1 、 R_2 両者が水素原子の場合1～150の正数、その他の場合は20～150の正数を示す。

3. 発明の詳細な説明

本発明はフッ素化炭化水素を含むハロゲン化炭化水素系混合物の安定性を高めた組成物に関する。

る。

フッ素及びフッ素以外のハロゲンを含む低級ハロゲン化炭化水素(以下、FHCと略記する)は周知の如くエアゾール用プロペラントとして、又電気・電子工業、樹脂工業、精密機械工業分野での洗浄剤の一成分として広く使用されている。

更にこれらFHCを吸収剤と組合せて吸収式冷凍機用冷媒として、あるいは冷熱源を利用したタービンの作動媒体としても最近使用されはじめた。

これら用途に使用される要因として、FHCが低毒性、不燃性、溶解性、伝熱特性及び吸収特性等にすぐれていることを挙げることが出来るが、一方ではFHC単独では上述の如き用途にあつて通常の使用状態にあつても分解しやすく、安定性に関して問題があつた。この分解は主として脱ハロゲン化水素が原因であり、更にFHCの水酸基含有化合物との接触、温度上昇、金属又は金属化合物との接触等により分解が促進されることが知られており、同時に容器等を構成する金属の腐蝕も問題であつた。

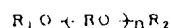
これらを更に具体的に述べると、エアゾール製品にあつては通常 PHC はアルコール溶剤と併用されるが分解と同時に容器の腐蝕が起り、製品品質が劣化する。更に前述の如き工業用洗淨剤にあつては通常アルコール、クトンあるいは塩素化炭化水素との混合物として利用されているが前述と同様の分解、それに伴う腐蝕が起り製品品質の劣化さらには被洗淨物の汚染にもつながることになる。又吸収式冷凍機の冷媒あるいはタービン作動媒体として利用する場合、吸収剤として例えばポリエチレングリコールジメチルエーテル、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフルフリルアルキルエーテル等を併用し、一般に 100 ~ 200 °C の運転温度で使用されており、場合によつてはエアゾール、洗淨剤用途以上に分解の可能性が大きく、同時に材質金属の腐蝕が起り該装置の機能を著しく低下させることがあり、極めて重大である。

以上の如き理由により PHC を上記の如き用途に用いる場合、PHC に前述の分解を抑制させる化合物、謂ゆる安定剤が添加されており、この安定剤

として種々の化合物が提案されている。これら安定剤としての先行例を列挙すると、芳香族・トリ化合物を一成分とし、種々の不飽和化合物あるいは複素環化合物を組み合わせて用いる例（特公昭56-13697号公報）、アミン化合物を用いる例（特公昭40-13724号公報）、フラン化合物を用いる例（特公昭40-22374号公報）、亜リン酸エステルを用いる例（特開昭55-48277号公報）ジアルキルペンタエリスリトリルジホスノアイトを用いる例（特開昭56-70082号公報）等を挙げることが出来る。これら化合物はかかる安定剤としての目的は達するものの、なお長期間の安定化作用、高温時における分解抑制効果、金属腐蝕防止効果等において必ずしも充分でなく、かつ全ての用途にわたつて安定化作用を有するものではない。

以上の点を考慮し、本発明者らは前述の如き欠点がなく、かつ前述の如き用途の実質的にすべてにわたり PHC の安定性を向上させ、しかも鉄、アルミニウム、銅および亜鉛等の金属材料への腐蝕

に対しても十分な効果を有する安定剤を探索した結果、特定の分子構造を有するポリオキソアルキレン化合物を、PHC を含む混合物に安定剤として添加すれば上記目的を達成することを見出し本発明に到達した。即ち本発明は下記一般式にて示されるポリオキソアルキレン化合物を含有することを特徴とするフッ素化炭化水素系組成物である。



ここに R_1 及び R_2 は同一か異なり、それぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、又は一

般式



（ここに R_3 は炭素数 1 ~ 10

の炭化水素基を示す。）を示し、又 R は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基を示す。 n は平均くり返し単位数を示す正数であり、 R_1 、 R_2 両者が水素原子の場合 4 ~ 150 の正数、その他の場合は 20 ~ 150 の正数を示す。

上記一般式にて示される化合物は前述の如く、特定のポリオキソアルキレンあるいはこの末端の片方又は両方を特定の置換基でおきかえた誘導体

であり、この平均縮合度は両末端が水素原子であれば 4 以上、150 以下、又少くとも一方の末端が前記置換基で置換されている場合は 20 以上 150 以下が好ましい。4 又は 20 未満であると理由は定かではないが、前述の如き、本発明の目的を満足す効果が具現せず、又 150 をこえると上記化合物の PHC 等に対する溶解性が低下し、ともに好ましくない。

前述のポリオキソアルキレンを構成する R 基としては、具体的にエチレン、プロピレン、トリメチレン、1,2-ブチレン、1,3-ブチレン、及び 1,4-ブチレン基を例示出来るが、中でもエチレン、プロピレン又は 1,2-ブチレン基が好ましい。このポリオキソアルキレンは、上記のアルキレン基 1 種又は 2 種以上で構成されていてもよく、更にこのコポリアルキレンにあつてはブロックでもランダムコポリマーでもよい。

前述の R_1 および R_2 又は R_3 が炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基である場合、該炭化水素基としては例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル基

等で示されるアルキル基、ベンジル、フェニル基等あるいはこれらの置換基又は側鎖置換されたアラルキル基、フェニル、トリル基等で示されるアリル基又はアリール、ブチル、ペンチル基等で示されるアルケニル基等を例示出来、これらは前記ポリオキソアルキレンの末端基として1種又は2種以上同ポリマー中に存在していてもよい。

前述の R_1 および \diagup 又は R_2 が
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ R_3\text{C}- \end{array}$$
 (R_3 は前述

と同じ)なる式にて示される末端置換基である場合、 R_3 としては、例えば前述の如き炭素数1~10の炭化水素基を例示出来る。

以上述べた如き、ポリオキソアルキレンあるいはこの末端の水素原子の1コを特定の置換基で置換された前述の一般式にて示される化合物の製法は任意でよく、公知の如何なる方法も用いることが出来る。例えば、アルキレングリコール類、アルコール類、フェノール類、あるいはカルボン酸類に公知の方法でアルキレンオキサイドを所定量付加すればよく、更に、上記水素原子2コが特定

る類を例示出来る。これらは1種又は2種以上の化合物として本発明の組成物の1成分である安定剤として使用される。

本発明の組成物を構成するPHCとしては、フッ素及び塩素及び \diagup 又は臭素が1原子以上置換したハロゲン化炭化水素であり、例えばジクロロモノフルオロメタン、モノクロロジフルオロメタン、モノクロロモノフルオロメタン、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、モノクロロトリフルオロメタン、モノクロロセトリフルオロメタンの如きハロゲン置換メタン類、トリクロロトリフルオロエタン、テトラクロロフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、モノクロロペンタフルオロエタン、モノクロロトリフルオロエタン、モノクロロモノクロロフルオロエタン等のハロゲン置換エタン類を例示出来る。

本発明の組成物には実質的に前述の如き用途に用いられる為、更に他の成分が含まれることがある。上記他の成分は用途によつて違い、エタノール

の置換基で置換された化合物にあつては、アルコール類、フェノール類、あるいはカルボン酸類に所定のアルキレンオキサイドを付加後、末端の水素原子をハロゲン化炭化水素あるいはカルボン酸又はカルボン酸クロライドと反応させるが如き、公知の方法で製造することが出来る。

前述の一般式にて示される化合物としては例えばポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類、ポリブチレングリコール類、ポリエチレンポリプロピレングリコール類、ポリエチレングリコールモノ(あるいはジ)エーテル類、ポリプロピレングリコールモノ(あるいはジ)エーテル類、ポリエチレンポリプロピレングリコールモノ(あるいはジ)エーテル類、ポリエチレングリコールモノ(又はジ)カルボン酸エステル類、ポリプロピレングリコールモノ(又はジ)カルボン酸エステル類、ポリエチレングリコールモノエーテルモノエステル類、ポリプロピレングリコールモノエーテルモノエステル類、ポリエチレンポリプロピレングリコールモノエーテルモノエス

テル製品用プロペラントとして用いられる場合、メタノール、エタノール、プロパノール等の如き低級脂肪族アルコール類であることが多く、各種工業用洗浄剤用途にあつては低級アルコール、ケトン、あるいは他のハロゲン化炭化水素であり、又前述の如き作動媒体あるいは吸収式冷凍機用冷媒にあつては、前述した如き吸収剤と組合せて使用されることが多い。上記他成分の全組成物に対する含有率は5~80重量%であることが多い。

本発明の組成物を構成する前述の一般式にて示される化合物の含有率はPHC単独、あるいは他の成分を含む組成物当り、0.001重量%以上10重量%以下が好ましく、0.01~5.0重量%の範囲が適当であり、更に0.01~1.0重量%の範囲で特に効果が発揮される。

以上の如き組成の組成物を上述の如き用途に用いればPHC自体の従来法に於ける分解防止の外に
(イ) 本組成物と接触する鉄、アルミニウム、銅、亜鉛等の金属材料の腐蝕が著しく抑制される。
(ロ) PHC自体の分解防止が公知の方法に比べて広

風を温度範囲、具体的には $-50 \sim 250^{\circ}\text{C}$ で顕著に表われ、特に $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の如き高温に於て優れた効果が出現する。

以上の如く、本発明の組成物はPHC類、前述一般式にて示す特定のグリコール誘導体系安定剤、及び場合によつては他の成分から構成されることが多いが、用途によつて、又必要上、他の如何なる成分が10～30重量％程度含まれていてもよい。

以下、本発明を更に詳細に説明するために実施例を記述するが、これらに限定されるものではない。

実施例1～6

$0.8 \times 13 \times 180 \text{ mm}$ の大きさの銅、銅及びアルミニウムからなるテストピースを各ピース間が接触しない様銅線リングを介在させ、内径 20 mm 、長さ 130 mm の硬質ガラス試験管に入れ、更にこの試験管へフッ化ハロゲン化炭化水素30部、水0.9部及び所定の安定剤0.15部からなる組成物を加え、テストピースをこの組成物に浸した。

上記試験管をオートクレーブに入れ、封じた後

クレーブをドライアイスメタノール混合液中に浸し、内温 $-20 \sim -30^{\circ}\text{C}$ でモノクロロジフルオロメタン(R-12) 30部を仕込み、オートクレーブ及び上記試験管内に本発明に係る組成物を存在させた。

このオートクレーブを熱風循環式恒温槽内に静置し、 200°C で10日間加熱し、そのあとオートクレーブを空温迄冷却した。

とり出したテストピースを周知の方法で後処理し、表面変化を観察し、侵蝕速度を算出した。又、オートクレーブを開封した後の該試験管中に存在した該組成物の残骸については外観、pH、酸分、 Cl^- イオン濃度および純度を測定した。これらの結果を第1表に示した。

比較例1

実施例7～12記載の方法に於て、安定剤を一切加えずに加熱テストを行い結果を第1表に示した。

熱風循環式恒温槽内に静置させ、 50°C で10日間加熱した。

所定の加熱終了後、オートクレーブをとり出し、空温迄冷却し、開封後、テストピースをとり出した。

この加熱テスト後のテストピースの表面変化を観察し、又該組成物中の Cl^- イオン濃度を測定し、これらの結果を第1表に示した。

比較例1

実施例1記載の方法に於て、安定剤を加えず、加熱テストを行い結果を第1表に示した。

実施例7～12

実施例1～6と同様のテストピースを入れた試験管を耐圧 100 kg/cm^2 のオートクレーブ中に静置させた。

テストエチレングリコールジメチルエーテルと所定の安定剤の重量比200対1の混合液4部をオートクレーブ内に、テストピース在中の上記試験管内に16.1部入れ、封じた。次いでオートクレーブの空気を完全に窒素と置換したあと、該オート

第 1 表

実施例 比較例	プロペラント 安定剤	テストピース表面変化			組成物中のCl ⁻ イオン 濃度 (ppm)
		銅	アルミニウム	銅	
実施例 1	トリクロロトリフルオロエタン ポリエチレングリコール - 6000	○	○	○	0.5 ↓
同上 2	同上 ポリプロピレングリコール - 6000	○	○	○	0.5 ↓
同上 3	同上 ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (MW 1500)	○	○	○	0.5 ↓
同上 4	同上 ポリエチレングリコールジメチルエーテル (MW 1500)	○	○	○	0.5 ↓
同上 5	トリクロロモノフルオロメタン ポリエチレングリコールモノアセテート (MW 1500)	○	○	○	0.5 ↓
同上 6	同上 ポリエチレングリコールジアセテート (MW 1500)	○	○	○	0.5 ↓
比較例 1	トリクロロトリフルオロエタン なし	+	+	+	40

表面変化 ○ : 変化なし
 + : 表面の約10%が変化
 ++ : " 20% "
 +++ : " 30% "

第 2 表

実験No	安定剤	テストピース			テトラエチレングリコールジメチルエーテル					
		(侵食速度) 銅 (表面変化)	(侵食速度) アルミ (表面変化)	(侵食速度) 銅 (表面変化)	外 観	酸分 (CH ₃ COOH として)	pH	Cl ⁻ イオン ppm	純 度 TEODM	その他
実施例 7	PRO-6000	7.3 ○	- 29.6 ○	25.1 ○	黄褐色透明 沈殿物なし	0.03	4.0	5	95.8	4.2
同上 8	PPO-6000	8.5 ○	- 23.1 ○	18.6 ○	" "	0.02	4.0	5	95.7	4.3
同上 9	ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (MW 1500)	9.0 ○	- 35.3 ○	20.1 ○	" "	0.03	3.9	5	95.5	4.5
同上 10	ポリエチレングリコールジメチルエーテル (MW 1500)	6.2 ○	- 32.1 ○	25.1 ○	" "	0.05	4.1	5	95.6	4.4
同上 11	ポリエチレングリコールモノ酢酸 エステル (MW 1500)	8.0 ○	- 40.2 ○	38.1 +	" "	0.05	3.8	5	95.2	4.8
同上 12	ポリエチレングリコールジ酢酸 エステル (MW 1500)	○	○	+	" "	0.05	3.8	5	95.1	4.9
比較例 2	なし	- 7.3 ++	- 146.1 +++	230.3 ++++	黄色透明 沈殿物なし	0.13	3.2	60	94.7	5.3
未使用 テトラエチレングリコールジメチルエーテル (TEODM)					無色透明 沈殿物なし	0.02	4.3	1.0	95.0 ~ 96.0	4.0 ~ 5.0

侵食速度: 単位 μ/年
 ++ ナイメス (重量増加)

表面変化 ○ 変化なし
 + 総合判定 (変色面積、変色程度) テストピースの10%以内
 ++ " 20% "
 +++ " 30% "
 ++++ " 30% 以上

手 続 補 正 書

5 補 正 の 内 容

(1) 明細書第15頁、第2表を別紙の通り訂正する。

昭和57年10月26日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1 事 件 の 表 示

昭和57年特許第57-132778号

2 発 明 の 名 称

フッ素化炭化水素系組成物

3 補 正 を する 者

事件との関係 特許出願人

東京都中央区日本橋本町4丁目1番地

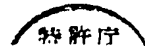
日 寶 油 化 工 業 株 式 会 社

代表者 橋 次 郎



4 補 正 の 対 象

発明の詳細な説明



第

2

表

実施例 比較例	安 定 剤	テ ス ト ビ ー ス			テトラエチレングリコールメチルエーテル					
		(脱食速度) 例 (表面変化)	(脱食速度) アルミ (表面変化)	(脱食速度) 例 (表面変化)	外 観	厚 分 (CH ₂ COO として)	p H	セリオン ppm	純 度	
実施例7	PEO-6000	7.5 (○)	-29.6 (○)	25.1 (○)	淡黄色透明 沈殿物なし	0.03 (○)	4.0	5	95.8	4.2
実施例8	PEO-6000	8.5 (○)	-23.1 (○)	18.6 (○)	"	0.02	4.0	5	95.7	4.2
実施例9	ポリエチレングリコールメチルエーテル (MW 1500)	9.0 (○)	-35.3 (○)	20.1 (○)	"	0.03	3.9	5	95.5	4.5
実施例10	ポリエチレングリコールメチルエーテル (MW 1500)	6.2 (○)	-32.1 (○)	25.1 (○)	"	0.05	4.1	5	95.6	4.4
実施例11	ポリエチレングリコールメチルエーテル (MW 1500)	8.0 (○)	-40.2 (○)	38.1 (+)	"	0.05	3.8	5	95.2	4.8
実施例12	ポリエチレングリコールメチルエーテル (MW 1500)	7.5 (○)	-36.3 (○)	30.2 (+)	"	0.05	3.8	5	95.1	4.9
比較例2	ナ	-7.5 (++)	-14.6 (+++)	25.0 (+++)	黄色透明 沈殿物なし	0.15	3.2	6.0	94.7	5.3
未 使 用 テトラエチレングリコールメチルエーテル (T E O D M)					無色透明 沈殿物なし	0.02	4.3	1.0	95.0 ~96.0	4.0 ~5.0

脱食速度：単位 メン年

表面変化

(○) 変化なし

マイナズ(重量増加)

+ 結合判定(黄色面状、灰色粒状)

 ++
+++
++++

 20未満
30未満
30未満